

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-176050

(P 2 0 0 2 - 1 7 6 0 5 0 A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002. 6. 21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01L 21/316		H01L 21/316	A 5F045
21/31		21/31	A 5F058

審査請求 未請求 請求項の数 8 ○ L (全 9 頁)

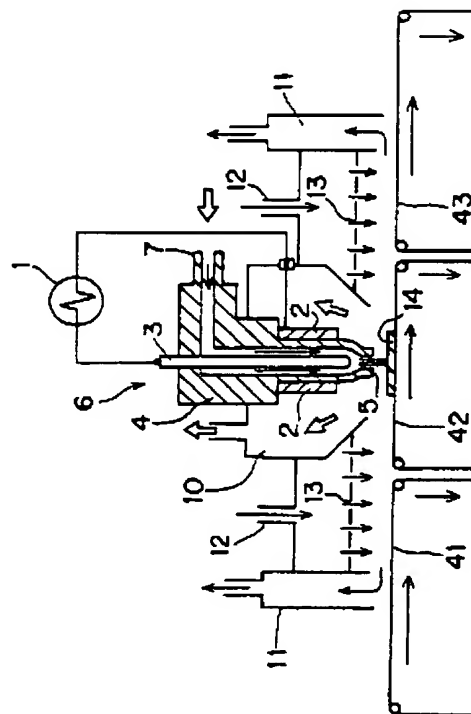
(21) 出願番号	特願2000-369493 (P 2000-369493)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22) 出願日	平成12年12月 5 日 (2000. 12. 5)	(72) 発明者	屋良 卓也 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学 工業株式会社内
		(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
		F ターム (参考)	5F045 AA20 AB32 AC11 AC15 AC16 AC17 AD06 AD07 AD08 AE29 AF03 DP23 DQ16 EE14 EH05 EH12 EH13 EH18 EH20 5F058 BC02 BF54 BF73 BG02 BG04 BJ01

(54) 【発明の名称】 酸化珪素膜の形成方法及びその装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子の製造工程におけるシリコンウェーハ表面への酸化珪素膜の形成において、低温でシリコンウェーハを酸化して、シリコンウェーハ表面に良質の酸化珪素膜の形成方法及びその装置の提供。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に酸素含有ガスを導入してパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマをシリコンウェーハに接触させ、シリコンウェーハ表面に酸化珪素膜を形成する方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に酸素含有ガスを導入してパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマをシリコンウェーハに接触させ、シリコンウェーハ表面に酸化珪素膜を形成する方法。

【請求項 2】 酸素含有ガスが、酸素ガスを 4 体積%以上含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化珪素膜を形成する方法。

【請求項 3】 パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が $100\mu s$ 以下、電界強度が $0.5\sim 250kV/cm$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化珪素膜を形成する方法。

【請求項 4】 パルス状の電界が、周波数が $0.5\sim 100kHz$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu s$ であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の酸化珪素膜を形成する方法。

【請求項 5】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間にパルス状の電界を印加する機構、該パルス電界により得られるプラズマをシリコンウェーハに接触させる機構を備えてなることを特徴とするシリコンウェーハ表面への酸化珪素膜の形成装置。

【請求項 6】 プラズマをシリコンウェーハに接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェーハに向かって導くようになされていることを特徴とする請求項 5 に記載の酸化珪素膜の形成装置。

【請求項 7】 プラズマをシリコンウェーハに接触させる機構が、予備放電後にガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェーハに向かって導くようになされていることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の酸化珪素膜の形成装置。

【請求項 8】 請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の装置とシリコンウェーハ搬送機構とを具備してなる酸化珪素膜の形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、常圧プラズマ法によりシリコンウェーハ表面を酸化し、酸化珪素膜をシリコンウェーハ表面に形成する方法及びその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、半導体素子の一般的構成としては、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁膜、シリコン膜、ソース絶縁膜、ドレイン絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、パシベーション膜（保護膜）等からなってい

る。ここで、基材としては、ガラス基板又はウェーハ基板等からなり、電極としては、Al、Cu等の金属又は金属化合物等からなり、パシベーション膜を含む層間絶縁体としては、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等からなり、シリコン層としては、Si単結晶層、a-Si層及びa-SiにP、B、As、Ge等をドーピングした材料等からなっている。

【0003】半導体素子の製造は、これらの上記材料を要求機能に応じて組み合わせて、製造されているが、主に熱処理の繰り返し工程の組み合わせからなっていると言える。特に、VLSI製造工程における熱処理プロセスは、主にファーンズが広く用いられており、熱処理工程の中で最も重要な技術の一つとしては、熱酸化膜の形成が挙げられる。この熱酸化膜を均一に高品質で形成できることが、VLSIの製造の原点であるとまでいわれている。

【0004】しかしながら、熱処理の繰り返しによって様々な処理が行われる際に、基材は、その熱サイクルに耐えなければならず、それまでの処理結果がその後の熱処理で変動することのないようにしようとすると、必然的に温度は、なるべく下げ、そのような一種の熱衝撃の効果を低減させなければならなくなる。

【0005】現在、トータル低温化の障害となっているプロセスは、主にシリコンの酸化プロセスである。現在主流の $1000^{\circ}C$ 程度の熱酸化に代わる低温化技術としては、PECVD法、スパッタ法、液層堆積法などが開発されているが、シリコンと酸化膜の界面特性が優れないという欠点を有している。また、オゾンガスによりシリコン表面を酸化する方法、紫外光により活性酸素を励起して酸化する方法、プラズマにより活性酸素を励起して酸化する方法などが開発されているが、やはり良好なシリコンと酸化膜の界面特性が得られないという欠点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、半導体素子の製造工程におけるシリコンウェーハ表面への酸化珪素膜の形成において、低温でシリコンウェーハを酸化して、シリコンウェーハ表面に良質の酸化珪素膜の形成を行う方法及びその装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、大気圧条件下で安定した放電状態を実現できる常圧プラズマ法を用いることにより、低温下で、簡便に、良質な酸化珪素膜をシリコンウェーハ表面に形成できることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明の第1の発明は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間

に酸素含有ガスを導入してパルス状の電界を印加することにより得られるプラズマをシリコンウェーハに接触させ、シリコンウェーハ表面に酸化珪素膜を形成する方法である。

【0009】また、本発明の第2の発明は、酸素含有ガスが、酸素ガスを4体積%以上含有することを特徴とする第1の発明に記載の酸化珪素膜を形成する方法である。

【0010】また、本発明の第3の発明は、パルス状の電界が、パルス立ち上がり及び／又は立ち下がり時間が100 μ s以下、電界強度が0.5~250kV/cmであることを特徴とする第1又は2の発明に記載の酸化珪素膜を形成する方法である。

【0011】また、本発明の第4の発明は、パルス状の電界が、周波数が0.5~10.0kHz、パルス継続時間が1~1000 μ sであることを特徴とする第1~3のいずれかの発明に記載の酸化珪素膜を形成する方法である。

【0012】また、本発明の第5の発明は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された一対の対向電極と、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入する機構、該電極間にパルス状の電界を印加する機構、該パルス電界により得られるプラズマをシリコンウェーハに接触させる機構を備えてなることを特徴とするシリコンウェーハ表面への酸化珪素膜の形成装置である。

【0013】また、本発明の第6の発明は、プラズマをシリコンウェーハに接触させる機構が、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェーハに向かって導くようになされていることを特徴とする第5の発明に記載の酸化珪素膜の形成装置である。

【0014】また、本発明の第7の発明は、プラズマをシリコンウェーハに接触させる機構が、予備放電後にガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェーハに向かって導くようになされていることを特徴とする第5又は6の発明に記載の酸化珪素膜の形成装置である。

【0015】また、本発明の第8の発明は、第5~7のいずれかの発明に記載の装置とシリコンウェーハ搬送機構とを具備してなる酸化珪素膜の形成装置である。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、常圧プラズマ法による半導体素子用のシリコンウェーハ表面に酸化珪素膜を形成する方法及び装置であって、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間に処理ガスを導入し、当該電極間にパルス状の電界を印加することにより、得られる該ガスのプラズマをシリコンウェーハに接触させて、シリコンウェーハ上に酸化珪素膜を形成する方法である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0017】上記大気圧近傍の圧力下とは、1.333 $\times 10^{-1}$ ~10.664 $\times 10^{-1}$ Paの圧力下を指す。中でも、圧力調整が容易で、装置が簡便になる9.331 $\times 10^{-1}$ ~10.397 $\times 10^{-1}$ Paの範囲が好ましい。

【0018】本発明の酸化珪素膜の形成における処理ガスとしては、表面酸化を進行させるため、酸素ラジカルを発生させるガスを用いる。酸化反応に寄与するラジカルとしては、例えば、酸素分子、励起酸素分子、酸素分子イオン、酸素原子、酸素原子イオン、励起オゾン分子、オゾン分子イオン等が挙げられる。これらの発生源としては、含酸素ガスであれば良く、酸素の他に一酸化炭素、二酸化炭素、空気、水蒸気等も用いることができる。プラズマ中に上記のような酸素を含有するガスを導入すると、表面酸化に特に有効である。

【0019】本発明の処理ガスは、酸素を4体積%以上、好ましくは4~30体積%含有するガスが好ましく、それにより高密度のプラズマを発生させることができ、高速処理を行うことが可能となる。酸素が4体積%未満であると、高濃度の酸素プラズマが実現しない。酸素が30体積%を超えても処理はできるが、効果は、ほとんど変わらないので、経済性や取り扱い性、安全性の面で下記の希釈ガスを用いるとよい。

【0020】上記希釈ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、ヘリウム、窒素、乾燥空気（空気を用いる場合の酸素含有量は、空気中の酸素も含めた値である。）等を用いることができ、これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。処理効果と経済性や取り扱い性の兼ね合いを考慮すると、酸素とアルゴン、窒素又は空気とからなる処理ガスが好ましい。

【0021】従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明のパルス化された電界を印加する方法によれば、ヘリウムに比較して安価な窒素、アルゴン中における安定した処理が可能である。

【0022】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。電極の形状としては、特に限定されないが、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、例えば、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲対向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0023】また、略一定構造以外では、円筒対向円筒型で円筒曲率の大きなものもアーク放電の原因となる電界集中の度合いが小さいので対向電極として用いることができる。曲率は少なくとも半径20mm以上が好ましい。固体誘電体の誘電率にもよるが、それ以下の曲率では、電界集中によるアーク放電が集中しやすい。それぞれの曲率がこれ以上であれば、対向する電極の曲率が異

なっても良い。曲率は大きいほど近似的に平板に近づくため、より安定した放電が得られるので、より好ましくは半径40mm以上である。

【0024】さらに、プラズマを発生させる電極は、一對のうち少なくとも一方に固体誘電体が配置されていれば良く、一對の電極は、短絡に至らない適切な距離をあけた状態で対向してもよく、直交してもよい。

【0025】上記固体誘電体は、電極の対向面の一方又は双方に設置される。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすいためである。

【0026】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよく、厚みが0.01~4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放電が発生することがある。また、固体誘電体の形状として、容器型のものも用いることができる。

【0027】固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物、及びこれらの複層化したもの等が挙げられる。

【0028】特に、固体誘電体は、比誘電率が2以上(25℃環境下、以下同じ)であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、例えば、酸化チタン5~50重量%、酸化アルミニウム50~95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10~1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0029】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、1~50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でないことがある。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させにくい。

【0030】本発明のパルス電界について説明する。図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(a)、(b)はインパルス型、波形(c)はパルス型、波形(d)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返し

であるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加するタイプのパルスを用いてもよい。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。本発明におけるパルス電界の波形は、ここで挙げた波形に限定されず、さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。上記のような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0031】上記パルス電界の立ち上がり及び／又は立ち下がり時間は、100μs以下が好ましい。100μsを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。また、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは、実際には困難である。より好ましくは50ns~5μsである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0032】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、立ち上がり時間と立ち下がり時間とが同じ時間に設定できるものが好ましい。

【0033】上記パルス電界の電界強度は、0.5~250kV/cmとなるようにするのが好ましい。電界強度が0.5kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、250kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0034】上記パルス電界の周波数は、0.5~100kHzであることが好ましい。0.5kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1~100kHzであり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0035】また、上記パルス電界におけるひとつのパルス継続時間は、1~1000μsであることが好ましい。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3~200μsである。ここで、ひとつのパルス継続時間とは、図1中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0036】本発明の処理材料は、シリコンウェーハであり、本発明のプラズマ処理による酸化珪素膜の形成は、シリコンウェーハ温度を200~400℃にすることが好ましく、より好ましくは200~300℃である。

【0037】プラズマをシリコンウェーハに接触させる手段としては、例えば、(1) 対向する電極間で発生するプラズマの放電空間内にシリコンウェーハを配置して、シリコンウェーハにプラズマを接触させる方法、及び(2) 対向する電極間で発生させたプラズマを放電空間の外に配置されたシリコンウェーハに向かって導くようにして接触させる方法(リモート型)がある。

【0038】上記(1)の具体的方法としては、固体誘電体で被覆した平行平板型電極間にシリコンウェーハを配置し、プラズマと接触させる方法であって、多数の穴を有する上部電極を用い、シャワー状プラズマで処理する方法、シリコンウェーハを走行させる方法、一方の電極に吹き出し口ノズルを有する容器状固体誘電体を設け、該ノズルからプラズマを他の電極上に配置したシリコンウェーハに吹き付ける方法等が挙げられる。

【0039】また、上記(2)の具体的方法としては、固体誘電体が延長されてプラズマ誘導ノズルを形成しており、放電空間の外に配置されたシリコンウェーハに向けて吹き付ける方法等が挙げられ、平行平板型電極と長尺型ノズル、同軸円筒型電極と円筒型ノズルの組み合わせを用いることができる。なお、ノズル先端の材質は、必ずしも上記の固体誘電体である必要がなく、上記電極と絶縁がとれていれば金属等でもかまわない。

【0040】これらの中でも、ガス吹き出し口ノズルを有する固体誘電体を通して、対向電極間で発生したプラズマをシリコンウェーハに吹き付ける方法は、シリコンウェーハが直接高密度プラズマ空間にさらされることが少なく、シリコンウェーハ表面の目的とする箇所だけにプラズマ状態のガスを運び、酸化珪素膜の形成を行うことができるので、シリコンウェーハへの電気的熱的負担が軽減された好ましい方法である。

【0041】本発明のプラズマ処理による酸化珪素膜の形成においては、膜質向上のためにプラズマの発生直後から放電が安定するまでの間、予備放電を行い、その後被処理基材に接触させるとよい。

【0042】また、シリコンウェーハや酸化膜が大気中の湿潤空気やその他の不純物に接触することを防ぐ意味で、不活性ガス雰囲気中で処理を行うようにすることができ、このために、上記プラズマをシリコンウェーハに接触させて酸化珪素膜を形成する装置に加えて、プラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍を不活性ガス雰囲気、特に、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、乾燥空気からなる群から選ばれるいずれか一種以上のガス(以下、「不活性ガス等」という。)に保つ機構を付加した装置を用いることができる。

【0043】本発明において、プラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍を不活性ガス等の雰囲気に保つ機構としては、不活性ガス等によるガスカーテン機構、不活性ガス等で満たされた容器中で処理を行う機構等が挙げられる。

【0044】また、シリコンウェーハを搬送する手段としては、搬送コンベア、搬送ロボット等の搬送系を用いることができる。

【0045】上記不活性ガスによるガスカーテン機構としては、プラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍の周囲にガス排気機構を有し、その周囲に不活性ガスによるガスカーテン機構を有することにより、プラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍を不活性ガス雰囲気に保つようにすることができる。

【0046】図で本発明の方法及び装置を具体的に説明する。図2は、同軸型円筒ノズルを用い、ガスカーテン機構によりプラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍を不活性ガス等の雰囲気に保つ装置であって、該接触部の周囲にガス排気機構を有し、さらに該ガス排気機構の周囲にはガスカーテン機構を配設した不活性ガス等のシャワー機能を付加した装置を用いてプラズマをシリコンウェーハに吹き付ける装置とシリコンウェーハの搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。図2において、1は電源、2は外側電極、3は内側電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、6は同軸型円筒ノズルを有するノズル体、7は処理ガス導入口、10は内周排気ガス筒、11は外周排気ガス筒、12は不活性ガス等の導入口、13は不活性ガス等の吹き出し細孔、14はシリコンウェーハ、41は搬入ベルト、42は処理部ベルト、43は搬出ベルトをそれぞれ表す。

【0047】例えば、処理ガスは、白抜き矢印方向にガス導入口7から筒状の固体誘電体容器内に導入され、筒状固体誘電体容器の外側に配置された電極2と筒状固体誘電体容器内部に配置された内側電極3との間にパルス状電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口5から吹き出され、内周排気ガス筒10から主に吸引回収される。一方、シリコンウェーハ14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理部ベルト42により搬送されガス吹き出し口からのプラズマガスが吹き付けられ、酸化珪素膜が形成され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという3工程の搬送工程を経て搬送される。また、不活性ガス等は、不活性ガス等の導入口12から導入され、下部にある不活性ガス等の吹き出し細孔13から搬送されるシリコンウェーハ14に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をしてシリコンウェーハ14の雰囲気を不活性ガス等の雰囲気に保つ。不活性ガス等は、主に外周排気ガス筒11から回収される。なお、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより形成膜厚の制御が可能となる。さらに、処理部ベルトには加熱機構を有するものが好ましい。

【0048】図3は、平行平板型長尺ノズルを用い、ガスカーテン機構によりプラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍を不活性ガス等の雰囲気に保つ装置であって、該接触部の周囲にガス排気機構を有し、さらに該ガ

ス排気機構の周囲にはガスカーテン機構を配設した不活性ガス等のシャワー機能を付加した装置を用いてプラズマをシリコンウェーハに吹き付ける装置とシリコンウェーハの搬送機構を備えた装置の一例を示す図である。1は電源、2は電極、3は電極、4は固体誘電体、5はガス吹き出し口、7は処理ガス導入口、10は内周排気ガス筒、11は外周排気ガス筒、12は不活性ガス等の導入口、13は不活性ガス等の吹き出し細孔、14はシリコンウェーハ、41は搬入ベルト、42は処理部ベルト、43は搬出ベルトをそれぞれ表す。

【0049】図3において、例えば、処理ガスは、白抜き矢印方向にガス導入口7から箱状の固体誘電体容器内に導入され、箱状固体誘電体容器の外側に配置された電極2及び3との間にパルス電界を印加することによってプラズマガスとして吹き出し口5から吹き出され、内周排気ガス筒10から主に吸引回収される。一方、シリコンウェーハ14は、最初は搬入ベルト41により運ばれ、次に処理部ベルト42により搬送されガス吹き出し口からのプラズマガスが吹き付けられ、酸化珪素膜が形成され、次いで搬出ベルト43で運び出されるという3工程の搬送工程を経て搬送される。また、不活性ガス等は、不活性ガス等の導入口12から導入され、下部にある不活性ガス等の吹き出し細孔13から搬送されるシリコンウェーハ14に向けて吹き出され、ガスカーテンの役割をしてシリコンウェーハ14の雰囲気の不活性ガス等の雰囲気に保つ。不活性ガス等は、主に外周排気ガス筒11から回収される。なお、搬送ベルトは、送りスピードを任意に調整できるものを用いることにより形成膜厚の制御が可能となる。さらに処理部ベルトには加熱機構を有するものが好ましい。

【0050】なお、上記不活性ガス等のシャワー機能を果たす装置としては、その底面が図4、図5のようになされているものが好ましい。

【0051】図4は同軸型円筒ノズルを用いる場合の不活性ガス等のシャワー装置であって、図2のノズル部分の底面に該当する。プラズマガスは、ガス吹き出し口5から吹き出され、シリコンウェーハに酸化珪素膜を形成した後、主に内周排気ガス筒10から排出される。また、不活性ガス等は、不活性ガス等のシャワー領域に存在する不活性ガス等の吹き出し細孔13から吹き出され、主に外周排気ガス筒11から排出される。

【0052】図5は平行平板型長尺ノズルを用いる場合の不活性ガス等のシャワー装置であって、図3のノズル部分の底面に該当する。プラズマガスは、ガス吹き出し口5から吹き出され、シリコンウェーハに酸化珪素膜を形成した後、主に内周排気ガス筒10から排出される。また、不活性ガス等は、不活性ガス等のシャワー領域に存在する不活性ガス等の吹き出し細孔13から吹き出され、主に外周排気ガス筒11から排出される。

【0053】本発明において、プラズマとシリコンウェ

ーハとの接触部近傍が不活性ガス等の雰囲気に保たれているようにする機構として、不活性ガス等で満たされた容器中で処理を行う方法としては、図6に示す装置を挙げることができる。

【0054】図6の装置において、不活性ガス等で満たされた容器30中で酸化珪素膜の形成を行う。例えば、シリコンウェーハの搬送ロボット20を用いるための搬出入室31及びそのためのシャッター32を備えた不活性ガス等の容器30に、上記のプラズマとシリコンウェーハとの接触部近傍の主要部を収納した装置を用いるのが好ましい。図6において、不活性ガス等の容器30には、矢印方向に不活性ガス等を常時供給させるだけで良く、気密性は必要なく、真空ポンプは不要であり、簡単なブロー型排風機でよく、不活性ガス等の容器30自体の耐圧性は不要であり、簡単なチャンバーで良い。不活性ガス等の容器内に収納した膜形成装置では、X-Y-Z移動機構を備えたプラズマガスノズル体6に白抜き矢印方向から処理ガスを導入させ、シリコンウェーハ14に吹き付け、酸化珪素膜を形成させる。また、排気ガスは排気ガス筒10から排気する。また、シリコンウェーハ14は、搬送ロボット20により搬出入室31内にあるカセット21から出し入れされる。また、酸化珪素膜を形成後の製品はシャッター32を通して出し入れされる。ここで、ノズル体6としては、一方の電極に吹き出し口ノズルを有する容器状の固体誘電体を設けたもの（詳細図2）や平行平板型長尺ノズルを設けたもの（詳細図3）等である。

【0055】さらに、固体誘電体がガス吹き出し口ノズルを有するガン型プラズマ発生装置を用いる場合において、電極に電圧印加開始から放電状態が安定するまで予備放電を行った後、ガス吹き出し口ノズルをシリコンウェーハ表面に移動させるノズル体待機機構を有するプラズマ発生機構を用いることにより不良品の発生を抑える。その装置の概略を図7に示す。

【0056】図7において、処理ガスをノズル体6に導入しプラズマをシリコンウェーハ14上に吹き付ける装置であるが、ノズル体6は、放電状態が安定するまでの予備放電時にはAの位置で待機し、放電状態が安定した後にシリコンウェーハ14表面の酸化珪素膜を形成すべき箇所Bに移動させて酸化珪素膜の形成を開始する。また、この装置においては、支持台15を取り巻くリング状フード10を設けることにより、処理ガスの排気を行うことができ、さらに、搬送ロボット20を併設することにより、ウェーハカセット21からシリコンウェーハ14の出し入れを行い、効率的にシリコンウェーハ上に酸化珪素膜形成を行うことができる。上記ノズル体待機機構は、ノズル体を掃引するためのX-Y-Z移動装置と併用することができる。また、この図7の装置を上記図6に示した不活性ガスで満たされた容器30に収納することもできる。

【0057】本発明のパルス電界を用いた大気圧放電では、全くガス種に依存せず、電極間において直接大気圧下で放電を生じせしめることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装置、及び処理手法で低温下に高速処理を実現することができる。また、パルス周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより酸化珪素膜の形成に関するパラメータも調整できる。

【0058】本発明の酸化珪素膜の製造方法は、IC回路、太陽電池、液晶ディスプレイのスイッチ素子等、その他の半導体素子の製造にも適用できる。

【0059】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0060】実施例1

図3に示す装置を用いて、シリコンウェーハ(200mmφ)上にSiO₂膜を形成した。平行平板対向型長尺ノズルは、アルミニウム製の電極2及び3にアルミナ製の固体誘電体4が溶射され、プラズマ吹き出し口のスリット間隔2mm、シリコンウェーハまでの距離を6mmとし、シリコンウェーハの移動速度を10mm/分とした。

【0061】処理ガスとして、酸素30%とアルゴン70%の混合ガスを、ガス導入口7から導入し、電極2と3間に図1(a)に示すパルス波形、パルス立上がり/立下がり速度5μs、電圧20kVのを印加し、95kPa(大気圧)下で放電させ、プラズマを発生させ、200℃に調整したシリコンウェーハに吹き付け、ウェーハを処理した。不活性ガスとしては、窒素を用いた。

【0062】処理後のシリコンウェーハ上には、50nmのSiO₂膜が形成され、処理は、20分間で完了した。処理面をESCAで観察したところ、全面的に深さ方向で、50nmまで、Si:O=1:2となっていた。

【0063】比較例1

熱酸化炉を用いて、実施例1と同様なシリコンウェーハを1000℃、20分間、熱処理して表面酸化を行った。処理後のシリコンウェーハ表面には、20nmのSiO₂膜が形成されていた。

【0064】比較例2

真空装置を用い、13Paの環境下、2.45GHzの電界条件を使用し、3%酸素と97%アルゴンの混合ガス下を実施例1と同じシリコンウェーハを400℃、20分間処理した。処理後のシリコンウェーハ上には、23nmのSiO₂膜が形成されていた。

【0065】

【発明の効果】本発明のパルス電界を印加するシリコンウェーハの酸化による酸化珪素膜の形成方法によれば、大気圧近傍で、処理ガスのプラズマをシリコンウェーハに接触させてシリコンウェーハの表面に酸化珪素膜の形成を行うので、低温下において、膜形成工程をより効率的なシステムとすることができ、歩留まり向上に寄与できる。また、本発明の方法は、低温下の大気圧下での実施が可能であるので、容易にインライン化でき、本発明の方法を用いることにより処理工程全体の速度低下を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】本発明の酸化珪素膜形成装置の例を示す図である。

【図3】本発明の酸化珪素膜形成装置の例を示す図である。

【図4】本発明で用いる不活性ガス等のシャワー機能装置の一例の底面図である。

【図5】本発明で用いる不活性ガス等のシャワー機能装置の一例の底面図である。

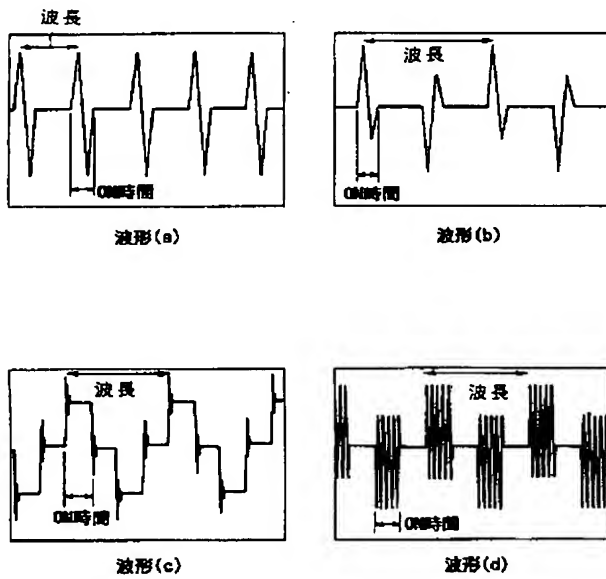
【図6】本発明の酸化珪素膜形成装置の例を示す図である。

【図7】本発明の酸化珪素膜形成装置の例を示す図である。

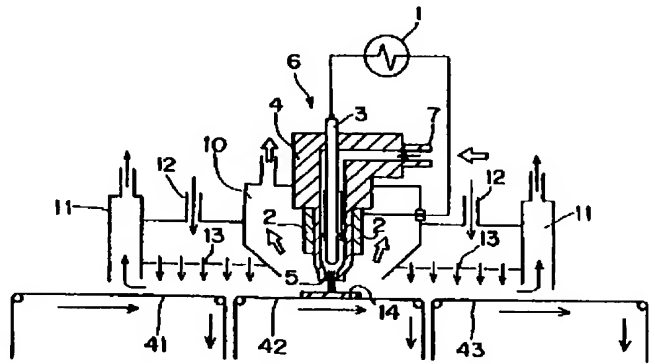
【符号の説明】

- 1 電源(高電圧パルス電源)
- 2、3 電極
- 4 固体誘電体
- 5 ガス吹き出し口
- 6 ノズル体
- 7 ガス導入口
- 10、11 排気ガス筒
- 12 不活性ガス等の導入口
- 13 不活性ガス等の吹き出し細孔
- 14 シリコンウェーハ
- 15 支持台
- 20 搬送ロボット
- 21 カセット
- 22 アーム
- 30 容器
- 31 搬出入室
- 32 シャッター
- 41 搬入ベルト
- 42 処理部ベルト
- 43 搬出ベルト

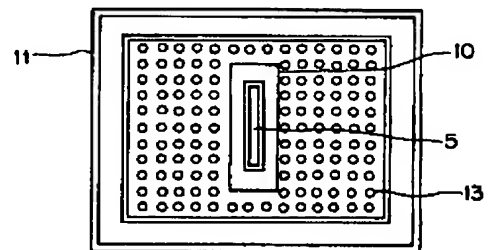
【図 1】



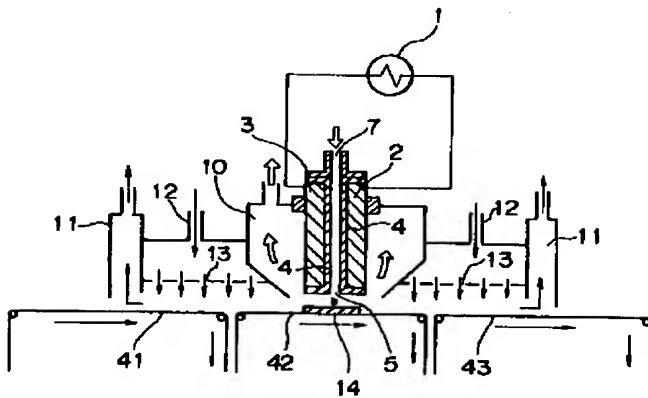
【図 2】



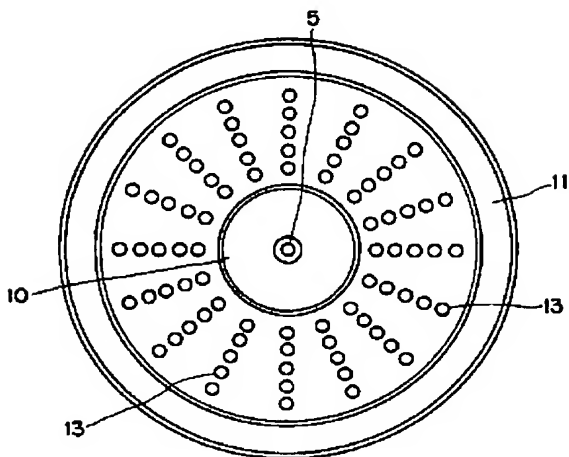
【図5】



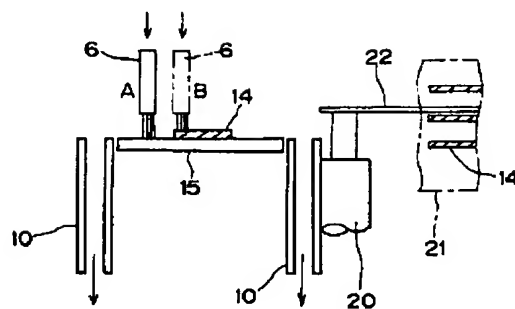
【図 3】



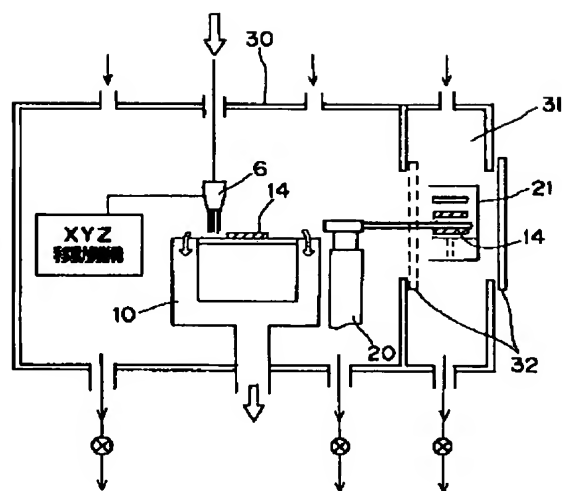
【図 4】



【図 7】



【図6】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : (2002-176050)

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

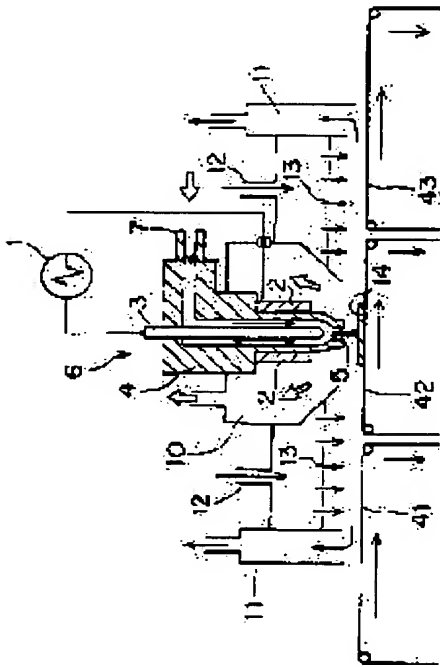
H01L 21/316

H01L 21/31

(21)Application number : 2000-369493 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.2000 (72)Inventor : YARA TAKUYA

(54) METHOD OF FORMING SILICON OXIDE FILM AND SYSTEM THEREOF



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of forming a silicon oxide film of good quality on the surface of a silicon wafer by oxidizing the silicon wafer at a low temperature in the formation of the silicon oxide film on the surface of the wafer in the manufacturing process of a semiconductor element and to provide a silicon oxide film manufacturing system.

SOLUTION: In a method of forming a silicon oxide film and a silicon oxide film manufacturing system, a solid dielectric is installed on the counter surface of the electrode on at least one side of a pair of counter electrodes under the pressure in the vicinity of the atmospheric

pressure, oxygen-containing gas is introduced between the pair of the counter electrodes to apply a pulse-shaped electric field to the gas, whereby an obtainable plasma is brought into contact with a silicon wafer and the silicon oxide film is formed on the surface of the wafer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] How to contact the plasma acquired by installing a solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, introducing oxygen content gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and impressing pulse-like electric field under the pressure near the atmospheric pressure to a silicon wafer, and form the oxidation silicon film in a silicon wafer front face.

[Claim 2] How to form the oxidation silicon film according to claim 1 characterized by oxygen content gas being what contains oxygen gas more than 4 volume %.

[Claim 3] The approach a pulse standup and/or falling time amount form the oxidation silicon film according to claim 1 or 2 characterized by pulse-like electric field being [100 or less microseconds and field strength] 0.5 - 250 kV/cm.

[Claim 4] The approach a frequency forms the oxidation silicon film of a publication in any 1 term of claims 1-3 characterized by pulse-like electric field being [0.5-100kHz and pulse length] 1 - 1000 microseconds.

[Claim 5] Formation equipment of the oxidation silicon film to the silicon wafer front face characterized by coming to have the device which introduces raw gas between the counterelectrode of a pair with which the solid dielectric was installed in one [at least] opposed face, and the counterelectrode of the pair concerned, the device in which pulse-like electric field are impressed to this inter-electrode one, and the device in which the plasma acquired by this pulse electric field is contacted to a silicon wafer.

[Claim 6] Formation equipment of the oxidation silicon film according to claim 5 characterized by making the device in which the plasma is contacted to a silicon wafer, as [draw / the plasma generated between counterelectrodes through the solid dielectric which has a gas diffuser nozzle / toward a silicon wafer].

[Claim 7] Formation equipment of the oxidation silicon film according to claim 5 or 6 characterized by making the device in which the plasma is contacted to a silicon wafer, as [draw / the plasma generated between counterelectrodes through the solid dielectric which has a gas diffuser nozzle after the pre-discharge / toward a silicon wafer].

[Claim 8] Formation equipment of the oxidation silicon film which comes to provide the equipment of a publication, and a silicon wafer conveyance device in any 1 term of claims 5-7.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention oxidizes a silicon wafer front face by the ordinary pressure plasma method, and relates to the approach of forming the oxidation silicon film in a silicon wafer front face, and its equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Usually, as a general configuration of a semiconductor device, it consists of a gate electrode, gate dielectric film, a silicone film, a source insulator, the drain insulator layer, the source electrode, a drain electrode, a passivation membrane (protective coat), etc. on the substrate. Here, as a base material, as an electrode, it consists of a glass substrate or a wafer substrate, and it consists of a metal or metallic compounds, such as aluminum and Cu, etc., and as a layer insulation object containing a passivation membrane, it consists of oxidation silicon, silicon nitride, silicon carbide, etc., and consists of an ingredient which doped P, B, As, germanium, etc. to Si single crystal layer, an a-Si layer, and a-Si as a silicon layer.

[0003] It can be said that manufacture of a semiconductor device combines these above-mentioned ingredients according to a demand function, and it mainly consists of combination of the repeat process of heat treatment although it is manufactured. The furnace is mainly used widely and, especially as for the heat treatment process in a VLSI production process, formation of the thermal oxidation film is mentioned as one of the most important techniques in a heat treatment process. it is the zero of manufacture of VLSI that this thermal oxidation film can be formed in homogeneity for high quality -- until -- it says.

[0004] In case various processings are performed by the repeat of heat treatment, when it must bear a base material at the heat cycle and is going to make it not

change the processing result till then by subsequent heat treatment, if possible, temperature must be lowered and must stop however, having to reduce the effectiveness of such a kind of thermal shock inevitably.

[0005] The process acting as the failure of current and the formation of total low temperature is mainly an oxidation process of silicon. current -- as the low temperature-ized technique replaced with mainstream thermal oxidation of about 1000 degrees C -- PECVD -- although law, the spatter, the solution layer depositing method, etc. are developed, it has the fault that the interface property of silicon and an oxide film is not excellent. Moreover, although the approach of oxidizing a silicon front face by ozone gas, the approach of exciting active oxygen by ultraviolet radiation and oxidizing, the approach of exciting active oxygen by the plasma and oxidizing, etc. are developed, it has the fault that the interface property of too good silicon and an oxide film is not acquired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above-mentioned problem, in formation of the oxidation silicon film on the silicon wafer front face in the production process of a semiconductor device, this invention oxidizes a silicon wafer at low temperature, and aims at offering the approach of forming the good oxidation silicon film in a silicon wafer front face, and its equipment.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for the ability of the good oxidation silicon film to be formed in a silicon wafer front face simple under low temperature by using the ordinary pressure plasma method the discharge condition stabilized under atmospheric pressure conditions is realizable, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved.

[0008] That is, invention of the 1st of this invention is the approach of contacting the plasma acquired by installing a solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, introducing oxygen content gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and impressing pulse-like electric field under the pressure near the atmospheric pressure to a silicon wafer, and forming the oxidation silicon film in a silicon wafer front face.

[0009] Moreover, invention of the 2nd of this invention is the approach of forming the oxidation silicon film of a publication in the 1st invention to which oxygen content gas considers containing oxygen gas more than 4 volume % as the description.

[0010] Moreover, the pulse-like electric field of invention of the 3rd of this invention

are the approaches a pulse standup and/or falling time amount form the oxidation silicon film of a publication in invention of the 1st characterized by field strength being 0.5 – 250 kV/cm 100 or less microseconds, or 2.

[0011] Moreover, the pulse-like electric field of invention of the 4th of this invention are the approaches a frequency forms the oxidation silicon film of a publication in the 1–3rd ones which are characterized by 0.5–100kHz and pulse length being 1 – 1000 microseconds of invention.

[0012] Moreover, it is formation equipment of the oxidation silicon film to the silicon wafer front face characterized by invention of the 5th of this invention coming to have the device which introduces raw gas between the counterelectrode of a pair with which the solid dielectric was installed in one [at least] opposed face, and the counterelectrode of the pair concerned, the device in which pulse-like electric field are impressed to this inter-electrode one, and the device in which the plasma acquired by this pulse electric field is contacted to a silicon wafer.

[0013] Moreover, invention of the 6th of this invention is formation equipment of the oxidation silicon film given in the 5th invention characterized by making the device in which the plasma is contacted to a silicon wafer, as [draw / the plasma generated between counterelectrodes through the solid dielectric which has a gas diffuser nozzle / toward a silicon wafer].

[0014] Moreover, invention of the 7th of this invention is formation equipment of the oxidation silicon film given in invention of the 5th or 6 characterized by making the device in which the plasma is contacted to a silicon wafer, as [draw / the plasma generated between counterelectrodes through the solid dielectric which has a gas diffuser nozzle after the pre-discharge / toward a silicon wafer].

[0015] Moreover, invention of the 8th of this invention is formation equipment of the oxidation silicon film which comes to provide the equipment of a publication, and a silicon wafer conveyance device in the 5–7th ones of invention.

[0016]

[Embodiment of the Invention] This invention is the approach and equipment which form the oxidation silicon film in the silicon wafer front face for semiconductor devices by the ordinary pressure plasma method. Under the pressure near the atmospheric pressure By installing a solid dielectric in one [at least] opposed face of the electrode of the pair which counters, introducing raw gas between the counterelectrodes of the pair concerned, and impressing pulse-like electric field to inter-electrode [concerned] It is the approach of contacting the plasma of this gas obtained to a silicon wafer, and forming the oxidation silicon film on a silicon wafer.

Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0017] The bottom of the pressure near [above-mentioned] the atmospheric pressure points out the bottom of the pressure of 1.333×10^4 to 10.664×10^4 Pa. Especially, pressure regulation is easy and the range of 9.331×10^4 to 10.397×10^4 Pa where equipment becomes simple is desirable.

[0018] As raw gas in formation of the oxidization silicon film of this invention, in order to advance scaling, the gas made to generate an oxygen radical is used. As a radical which contributes to oxidation reaction, an oxygen molecule, an excitation oxygen molecule, oxygen molecular ion, an oxygen atom, oxygen atom ion, an excitation ozone molecule, ozone molecular ion, etc. are mentioned, for example. As these generation sources, a carbon monoxide, a carbon dioxide, air, a steam, etc. can be used other than oxygen that what is necessary is just oxygenated gas. If the gas containing the above oxygen is introduced into the plasma, it is effective in especially scaling.

[0019] It is desirable, and the gas by which the raw gas of this invention makes oxygen desirable 4–30 volume % content more than 4 volume % can generate the plasma of high density by that cause, and becomes possible [performing high-speed processing]. The high-concentration oxygen plasma is not realized as oxygen is under 4 volume %. Even if oxygen exceeds 30 volume %, processing is possible, but since it hardly changes, effectiveness is good to use the dilution gas following in the field of economical efficiency, handling nature, and safety.

[0020] As the above-mentioned dilution gas, an argon, neon, a xenon, helium, nitrogen, dry air (the oxygen content in the case of using air is a value also including the oxygen in air.), etc. can be used, and these may be independent, or may mix and use two or more sorts. When the balance of a treatment effect, economical efficiency, or handling nature is taken into consideration, the raw gas which consists of oxygen, an argon and nitrogen, or air is desirable.

[0021] Although processing under existence of helium has been conventionally performed to the bottom of the pressure near the atmospheric pressure, according to the approach of impressing the electric field by which this invention was pulse-ized, it compares with helium and the stable processing in cheap nitrogen and an argon is possible.

[0022] As the above-mentioned electrode, what consists of alloys, such as metal simple substances, such as copper and aluminum, stainless steel, and brass, an intermetallic compound, etc. is mentioned. It is as a configuration of an electrode. Although not limited, in order to avoid generating of the arc discharge by

electric-field concentration, it is desirable that it is the structure where the distance between counterelectrodes becomes fixed. As electrode structure of fulfilling this condition, an parallel monotonous mold, a cylinder opposite monotonous mold, a ball opposite monotonous mold, a hyperbolic facing flat plate mold, coaxial-circles telescopic structure, etc. are mentioned, for example.

[0023] Moreover, except abbreviation fixed structure, since the degree of the electric-field concentration from which what has big cylinder curvature causes arc discharge by cylinder opposite cylindrical is small, it can use as a counterelectrode. The radius of curvature of 20mm or more is desirable at least. Although based also on the dielectric constant of a solid dielectric, in the curvature not more than it, it is easy to concentrate the arc discharge by electric-field concentration. With [each curvature] this [more than], the curvatures of the electrode which counters may differ. Since the discharge stabilized more is obtained in order to approach monotonously in approximation so that it is large, curvature is 40mm or more in radius more preferably.

[0024] Furthermore, that, as for the electrode made to generate the plasma, the solid dielectric should just be arranged among pairs at least at one side, the electrode of a pair may counter, where a suitable distance which does not result in a short circuit is opened, and it may intersect perpendicularly.

[0025] The above-mentioned solid dielectric is installed in one side or the both sides of an opposed face of an electrode. Under the present circumstances, it is desirable for a solid dielectric and the near electrode installed to stick, and to cover the opposed face of the touching electrode completely. When there is a part where electrodes counter directly, without being covered with a solid dielectric, it is easy to produce arc discharge from there.

[0026] The shape of the shape of a sheet and a film has as the configuration of the above-mentioned solid dielectric, and it is desirable that thickness is 0.01-4mm. When the high voltage may be taken to generate the discharge plasma if too thick and it is too thin, dielectric breakdown may happen at the time of electrical-potential-difference impression, and arc discharge may occur. Moreover, the thing of a container mold can also be used as a configuration of a solid dielectric.

[0027] As the quality of the material of a solid dielectric, multiple oxides, such as metallic oxides, such as plastics, such as polytetrafluoroethylene and polyethylene terephthalate, glass, a silicon dioxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, and a titanium dioxide, and barium titanate, these double-stratified things are mentioned, for example.

[0028] As for especially a solid dielectric, it is desirable that specific inductive capacity is two (it is the same the bottom of 25-degree-C environment and the following) or more. Specific inductive capacity can mention polytetrafluoroethylene, glass, a metal oxide film, etc. as an example of two or more dielectrics. In order to be stabilized and to generate the discharge plasma of high density furthermore, specific inductive capacity of things is desirable using ten or more fixed dielectrics. Although especially the upper limit of specific inductive capacity is not limited, about 18,500 thing is known for the actual ingredient. It is desirable for specific inductive capacity to consist of a metal mill scale mixed with 5 – 50 % of the weight of oxidization titanium and 50 – 95 % of the weight of aluminum oxides, for example or a metal mill scale containing a zirconium dioxide as ten or more solid dielectrics, and to use that whose thickness of the coat is 10–1000 micrometers.

[0029] Although the above-mentioned inter-electrode distance is suitably determined in consideration of the purpose using the thickness of a solid dielectric, the magnitude of applied voltage, and the plasma etc., it is desirable that it is 1–50mm. Less than 1mm is not sometimes enough to keep and install inter-electrode spacing. If it exceeds 50mm, it will be hard to generate the uniform discharge plasma.

[0030] The pulse electric field of this invention are explained. The example of a pulse voltage waveform is shown in drawing 1. Wave (a) and (b) are [a pulse mold and wave (d) of an impulse mold and wave (c)] the waves of a modulation mold. Although electrical-potential-difference impression mentioned what is the repeat of positive/negative to drawing 1, the pulse of the type which impresses an electrical potential difference to a forward or negative polarities [one of] side may be used. Moreover, the pulse electric field superimposed on the direct current may be impressed. The wave of the pulse electric field in this invention is not limited to the wave mentioned here, but may become irregular further using pulse shape, build up time, and the pulse from which a frequency differs. It is suitable for the above modulations performing high-speed continuation surface treatment.

[0031] The standup and/or falling time amount of the above-mentioned pulse electric field have 100 or less desirable microseconds. If it exceeds 100 microseconds, a discharge condition will become being easy to shift to an arc unstable, and it will be hard coming to hold the high density plasma state by pulse electric field. Moreover, although ionization of the gas in the case of plasma generating is efficiently performed so that build up time and falling time amount are short, it is difficult to realize the pulse electric field of the build up time for less than 40ns in fact. It is 50ns – 5 microseconds more preferably. In addition, as for the time

amount whose electrical-potential-difference change is forward continuously, and falling time amount, as for build up time here, electrical-potential-difference change shall point out the time amount which is negative continuously.

[0032] Moreover, the steep thing of the falling time amount of pulse electric field is also desirable, and it is desirable that it is the same time scale for 100 or less microseconds as build up time. Although it changes also with pulse electric-field generating techniques, what falls with build up time and can be set as the time amount with the same time amount is desirable.

[0033] As for the field strength of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable to make it become 0.5 - 250 kV/cm. Processing takes time amount too much as field strength is less than 0.5 kV/cm, and if 250 kV/cm is exceeded, it will become easy to generate arc discharge.

[0034] As for the frequency of the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 0.5-100kHz. Since the plasma consistency is low, processing takes time amount too much, as it is less than 0.5kHz, and if it exceeds 100kHz, it will become easy to generate arc discharge. More preferably, it is 1-100kHz and processing speed can be greatly raised by impressing the pulse electric field of such high frequency.

[0035] Moreover, as for one pulse length in the above-mentioned pulse electric field, it is desirable that it is 1 - 1000 microseconds. Discharge becomes being less than 1 microsecond with an unstable thing, and if it exceeds 1000 microseconds, it will become easy to shift to arc discharge. It is 3 - 200 microseconds more preferably. Here, although one pulse length has shown the example in drawing 1 , it means ON time amount in the pulse electric field which consist of a repeat of ON and OFF which one pulse follows.

[0036] The processing ingredient of this invention is a silicon wafer, and as for formation of the oxidation silicon film by the plasma treatment of this invention, it is desirable to make silicon wafer temperature into 200-400 degrees C, and it is 200-300 degrees C more preferably.

[0037] A silicon wafer is arranged in the discharge space of the plasma which generates the plasma as a means to make a silicon wafer contact, in inter-electrode [which carries out (1) opposite], for example, and there are a method of contacting the plasma to a silicon wafer and a method (remote mold) of contacting it toward the silicon wafer arranged outside discharge space, as the plasma generated in inter-electrode [which carries out (2) opposite] is drawn.

[0038] As the concrete approach of the above (1), a silicon wafer is arranged to the

parallel monotonous mold inter-electrode covered with the solid dielectric. Are the approach of making the plasma contacting and the up electrode which has many holes is used. The approach of processing with the shower-like plasma, the method of making it run SHIRIKOUFEHA, and the container-like solid dielectric that has a diffuser nozzle in one electrode are prepared, and the approach of spraying on the silicon wafer which has arranged the plasma on other electrodes from this nozzle etc. is mentioned.

[0039] Moreover, as the concrete approach of the above (2), a solid dielectric is extended, the plasma induction nozzle is formed, the approach of spraying towards the silicon wafer arranged outside discharge space etc. is mentioned, and the combination of an parallel monotonous mold electrode, a long mold nozzle and a coaxial-circles telescopic electrode, and a cylindrical nozzle can be used. In addition, the quality of the material at the tip of a nozzle does not necessarily need to be the above-mentioned solid dielectric, and a metal etc. is sufficient as it as long as it has taken the above-mentioned electrode and the insulation.

[0040] since it can be rare to expose a silicon wafer to direct high density plasma space , it can carry the gas of the plasma state only to the part make into the purpose of a silicon wafer front face and can form an oxidation silicon film , the method of spray the plasma which let the solid dielectric which have a gas diffuser nozzle pass , and be generated between counterelectrodes also in these on a silicon wafer be a desirable approach by which the electric thermal burden to a silicon wafer be mitigated .

[0041] In formation of the oxidation silicon film by the plasma treatment of this invention, it is good to perform a pre-discharge and to make a processed base material contact after that until discharge is stabilized from immediately after generating of the plasma for the improvement in membraneous.

[0042] That a silicon wafer and an oxide film contact the moist air in atmospheric air, and other impurities in moreover, the semantics to prevent It can process in an inert gas ambient atmosphere. For this reason It adds to the equipment which the above-mentioned plasma is contacted to a silicon wafer, and forms the oxidation silicon film. Any one or more sorts of gas chosen from an inert gas ambient atmosphere and the group which consists of nitrogen, an argon, helium, neon, a xenon, and dry air especially near the contact section of the plasma and a silicon wafer ("it is called inert gas etc." hereafter.) The equipment which added the device to maintain can be used.

[0043] In this invention, the device in which it processes in the container filled with

the gas curtain device by inert gas etc., inert gas, etc. as a device which maintains at ambient atmospheres, such as inert gas, near the contact section of the plasma and a silicon wafer etc. is mentioned.

[0044] Moreover, as a means to convey a silicon wafer, conveyance systems, such as a conveyance conveyor and a carrier robot, can be used.

[0045] It can maintain at an inert gas ambient atmosphere near the contact section of the plasma and a silicon wafer by having a flueing device to the perimeter near the contact section of the plasma and a silicon wafer, and having a gas curtain device by inert gas to the perimeter as a gas curtain device by the above-mentioned inert gas.

[0046] The approach and equipment of this invention are explained concretely by a diagram. Drawing 2 is equipment which maintains at ambient atmospheres, such as inert gas, near the contact section of the plasma and a silicon wafer according to a gas-curtain device using a coaxial-type cylinder nozzle, and is drawing showing an example of the equipment which sprays the plasma on a silicon wafer using the equipment which added shower functions, such as inert gas which has a flueing device around this contact section, and arranged the gas-curtain device in the perimeter of this flueing device further, and equipment equipped with the conveyance device of a silicon wafer. drawing 2 -- setting -- 1 -- a power source, the nozzle object with which in a ground electrode and 3 a solid dielectric and 5 have a gas diffuser and, as for 6, an inside electrode and 4 have [2] a coaxial-type cylinder nozzle, and 7 -- a raw gas inlet and 10 -- an inner circumference exhaust gas cylinder and 11 -- a periphery exhaust gas cylinder and 12 -- in a silicon wafer and 41, a carrying-in belt and 42 express a processing section belt, and 43 expresses [inlets, such as inert gas, and 13 / blowdown pores, such as inert gas, and 14] a taking-out belt, respectively.

[0047] For example, raw gas is introduced in the direction of a void arrow head in a tubed solid dielectric container from a gas inlet 7, by impressing pulse-like electric field between the electrode 2 arranged on the outside of a tubed solid dielectric container, and the inside electrode 3 arranged inside a tubed solid dielectric container, it blows off from a diffuser 5 as plasma gas, and suction recovery is mainly carried out from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. On the other hand, the silicon wafer 14 is carried with the carrying-in belt 41 at first, then, is conveyed with the processing section belt 42, and the plasma gas from a gas diffuser is sprayed, the oxidization silicon film is formed, and it is conveyed through the conveyance process of three processes of subsequently being carried out by the taking-out belt 43. Moreover, inert gas etc. is introduced from the inlets 12, such as inert gas, blows

off towards the silicon wafer 14 conveyed from the blowdown pores 13, such as inert gas in the lower part, carries out the role of gas curtain, and maintains the ambient atmosphere of the silicon wafer 14 at ambient atmospheres, such as inert gas. Inert gas etc. is mainly collected from the periphery exhaust gas cylinder 11. In addition, a conveyance belt becomes controllable [formation thickness] by using what can adjust delivery speed to arbitration. Furthermore, to a processing section belt, what has a heating device is desirable.

[0048] Drawing 3 is equipment which maintains at ambient atmospheres, such as inert gas, near the contact section of the plasma and a silicon wafer according to a gas curtain device using an parallel monotonous mold long nozzle. It has a flueing device around this contact section. It is drawing showing an example of the equipment which sprays the plasma on a silicon wafer using the equipment which added shower functions, such as inert gas which furthermore arranged the gas curtain device in the perimeter of this flueing device, and equipment equipped with the conveyance device of a silicon wafer. 1 -- a power source and 2 -- an electrode and 3 -- an electrode and 4 -- a solid dielectric and 5 -- a gas diffuser and 7 -- a raw gas inlet and 10 -- an inner circumference exhaust gas cylinder and 11 -- a periphery exhaust gas cylinder and 12 -- in a silicon wafer and 41, a carrying-in belt and 42 express a processing section belt, and 43 expresses [inlets, such as inert gas, and 13 / blowdown pores, such as inert gas, and 14] a taking-out belt, respectively.

[0049] In drawing 3 , raw gas is introduced in the direction of a void arrow head in a box-like solid dielectric container from a gas inlet 7, by impressing pulse electric field among the electrodes 2 and 3 arranged on the outside of a box-like solid dielectric container, it blows off from a diffuser 5 as plasma gas, and suction recovery is mainly carried out from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. On the other hand, the silicon wafer 14 is carried with the carrying-in belt 41 at first, then, is conveyed with the processing section belt 42, and the plasma gas from a gas diffuser is sprayed, the oxidization silicon film is formed, and it is conveyed through the conveyance process of three processes of subsequently being carried out by the taking-out belt 43. Moreover, inert gas etc. is introduced from the inlets 12, such as inert gas, blows off towards the silicon wafer 14 conveyed from the blowdown pores 13, such as inert gas in the lower part, carries out the role of gas curtain, and maintains the ambient atmosphere of the silicon wafer 14 at ambient atmospheres, such as inert gas. Inert gas etc. is mainly collected from the periphery exhaust gas cylinder 11. In addition, a conveyance belt becomes controllable [formation thickness] by using what can adjust delivery speed to arbitration. To a processing section belt, what has a heating

device is still more desirable.

[0050] In addition, as equipment which achieves shower functions, such as the above-mentioned inert gas, that by which the base is made like drawing 4 and drawing 5 is desirable.

[0051] Drawing 4 is shower baths, such as inert gas in the case of using a coaxial-type cylinder nozzle, and corresponds to the base of the nozzle part of drawing 2. After plasma gas blows off from the gas diffuser 5 and forms the oxidation silicon film in a silicon wafer, it is mainly discharged from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. Moreover, inert gas etc. blows off from the blowdown pores 13, such as inert gas which exists in shower fields, such as inert gas, and is mainly discharged from the periphery exhaust gas cylinder 11.

[0052] Drawing 5 is shower baths, such as inert gas in the case of using an parallel monotonous mold long nozzle, and corresponds to the base of the nozzle part of drawing 3. After plasma gas blows off from the gas diffuser 5 and forms the oxidation silicon film in a silicon wafer, it is mainly discharged from the inner circumference exhaust gas cylinder 10. Moreover, inert gas etc. blows off from the blowdown pores 13, such as inert gas which exists in shower fields, such as inert gas, and is mainly discharged from the periphery exhaust gas cylinder 11.

[0053] In this invention, the equipment shown in drawing 6 can be mentioned as an approach of processing in the container filled with inert gas etc. as a device in which it is maintained at ambient atmospheres, such as inert gas, near the contact section of the plasma and a silicon wafer.

[0054] In the equipment of drawing 6, the oxidation silicon film is formed in the container 30 filled with inert gas etc. For example, it is desirable to use the equipment which contained the principal part near the contact section of the above-mentioned plasma and a silicon wafer for the containers 30, such as inert gas equipped with the taking-out entrance into a room 31 for using the carrier robot 20 of a silicon wafer and the shutter 32 for it. the firm gas of the inert gas etc. is made to carry out in the direction of an arrow head to the containers 30, such as inert gas, in drawing 6 -- sufficient -- airtightness is unnecessary, the vacuum pump is unnecessary, and it is good at an easy blower mold fan, and the pressure resistance of container 30 the very thing, such as inert gas, is unnecessary, and good at an easy chamber. Raw gas is made to introduce into the plasma gas-nozzle object 6 equipped with the X-Y-Z migration device from a void arrow head, the silicon wafer 14 is sprayed, and the oxidation silicon film is made to form with the film formation equipment contained in containers, such as inert gas. Moreover, exhaust gas is

exhausted from the exhaust gas cylinder 10. Moreover, the silicon wafer 14 is taken in and out of the cassette 21 which is in the taking-out entrance into a room 31 with a carrier robot 20. Moreover, the product after forming the oxidation silicon film is taken in and out through a shutter 32. They are what prepared the solid dielectric of the shape of a container which has a diffuser nozzle in one electrode as a nozzle object 6 here (detail drawing 2), the thing (detail drawing 3) which prepared the parallel monotonous mold long nozzle.

[0055] Furthermore, after performing a pre-discharge until a discharge condition is stabilized from electrical-potential-difference impression initiation in an electrode, when a solid dielectric uses the gun mold plasma generator which has a gas diffuser nozzle, generating of a defective is suppressed by using the plasma developmental mechanics which has the nozzle object standby device in which a gas diffuser nozzle is moved to a silicon wafer front face. The outline of the equipment is shown in drawing 7 .

[0056] Although it is equipment which introduces raw gas into the nozzle object 6, and sprays the plasma on the silicon wafer 14 in drawing 7 , it is made to move to the part B which should form the oxidation silicon film of silicon wafer 14 front face, and the nozzle object 6 starts formation of the oxidation silicon film, after standing by in the location of A at the time of a pre-discharge until a discharge condition is stabilized and stabilizing a discharge condition. Moreover, in this equipment, by forming the ring-like hood 10 which surround susceptor 15, raw gas can be exhausted, further, by putting a carrier robot 20 side by side, the silicon wafer 14 can be taken in and out of the wafer cassette 21, and oxidation silicon film formation can be efficiently performed on a silicon wafer. The above-mentioned nozzle object standby device can be used together with the X-Y-Z migration equipment for carrying out the sweep of the nozzle object. Moreover, it can also contain in the container 30 filled with the inert gas which showed the equipment of this drawing 7 to above-mentioned drawing 6 .

[0057] By atmospheric pressure discharge using the pulse electric field of this invention, it is not dependent on a type of gas at all, and it is possible to produce and cheat out of discharge under direct atmospheric pressure in inter-electrode, and high-speed processing can be realized under low temperature by the atmospheric pressure plasma equipment by the electrode structure and the discharge procedure which were simplified more, and the processing technique. Moreover, parameters, such as a pulse frequency, an electrical potential difference, and an electrode spacing, can also adjust the parameter about formation of the oxidation silicon film.

[0058] The manufacture approach of the oxidization silicon film of this invention is applicable also to manufacture of other semiconductor devices, such as a switching device of IC circuit, a solar battery, and a liquid crystal display.

[0059]

[Example] Although this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited only to these examples.

[0060] SiO₂ film was formed on the silicon wafer (200mmphi) using the equipment shown in example 1 drawing 3 . Thermal spraying of the solid dielectric 4 made from an alumina was carried out to the electrodes 2 and 3 made from aluminum, and the parallel monotonous opposed type long nozzle set slit spacing of 2mm of a plasma diffuser, and distance to a silicon wafer to 6mm, and considered passing speed of a silicon wafer as a part for 10mm/.

[0061] Impress that [with the pulse shape which introduces 30% / of oxygen /, and argon 70% mixed gas from a gas inlet 7, and shows them to drawing 1 (a) between an electrode 2 and 3 as raw gas, 5 microseconds / of the pulse start / fall rates /, and an electrical potential difference of 20kV], it was made to discharge under 95kPa (atmospheric pressure), the plasma was generated, the silicon wafer adjusted to 200 degrees C was sprayed, and the wafer was processed. Nitrogen was used as inert gas.

[0062] SiO₂ 50nm film was formed on the silicon wafer after processing, and processing was completed in 20 minutes. When the processing side was observed by ESCA, it had become Si:O=1:2 to 50nm in the depth direction extensively.

[0063] Using the example of comparison 1 thermal-oxidation furnace, 1000 degrees C of the same silicon wafers as an example 1 were heat-treated for 20 minutes, and scaling was performed. SiO₂ 20nm film was formed in the silicon wafer front face after processing.

[0064] Using example of comparison 2 vacuum devices, 2.45GHz electric-field conditions were used under the 13Pa environment, and the 400 degrees C of the same silicon wafers as an example 1 were processed for 20 minutes under the mixed gas of 3% oxygen and 97% argon. SiO₂ 23nm film was formed on the silicon wafer after processing.

[0065]

[Effect of the Invention] Since according to the formation approach of the silicon oxide film by oxidation of the silicon wafer which impresses the pulse electric field of this invention the plasma of raw gas is contacted to a silicon wafer and the oxidation silicon film is formed in the front face of a silicon wafer near the atmospheric pressure, a film formation process can be used as a more efficient system under low

temperature, and it can contribute to the improvement in the yield. Moreover, since the operation under the atmospheric pressure under low temperature is possible for the approach of this invention, it can carry out [in-line]-izing easily, and can prevent the rate fall of the whole down stream processing by using the approach of this invention.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the electrical-potential-difference wave form chart showing the example of the pulse electric field of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the example of the oxidation silicon film formation equipment of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the example of the oxidation silicon film formation equipment of this invention.

[Drawing 4] It is the bottom view of an example of shower functional equipments, such as inert gas used by this invention.

[Drawing 5] It is the bottom view of an example of shower functional equipments, such as inert gas used by this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the example of the oxidation silicon film formation equipment of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the example of the oxidation silicon film formation equipment of this invention.

[Description of Notations]

1 Power Source (High-Voltage Pulse Power Source)

2 Three Electrode

4 Solid Dielectric

5 Gas Diffuser

6 Nozzle Object

7 Gas Inlet

10 11 Exhaust gas cylinder

12 Inlets, Such as Inert Gas

13 Blowdown Pores, Such as Inert Gas

14 Silicon Wafer

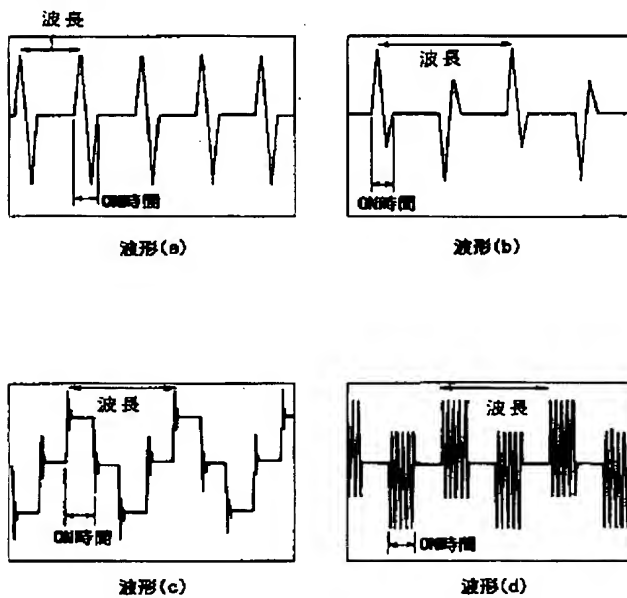
15 Susceptor

20 Carrier Robot

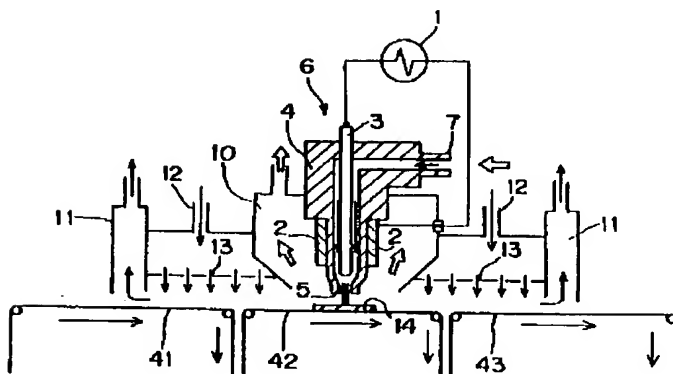
- 21 Cassette
- 22 Arm
- 30 Container
- 31 Taking-Out Entrance into a Room
- 32 Shutter
- 41 Carrying-in Belt
- 42 Processing Section Belt
- 43 Taking-Out Belt

DRAWINGS

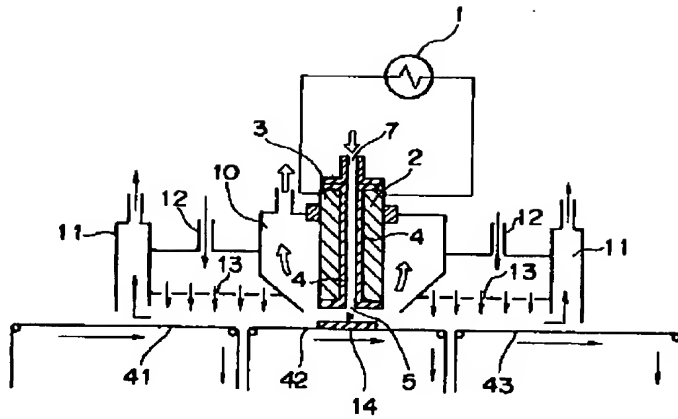
[Drawing 1]



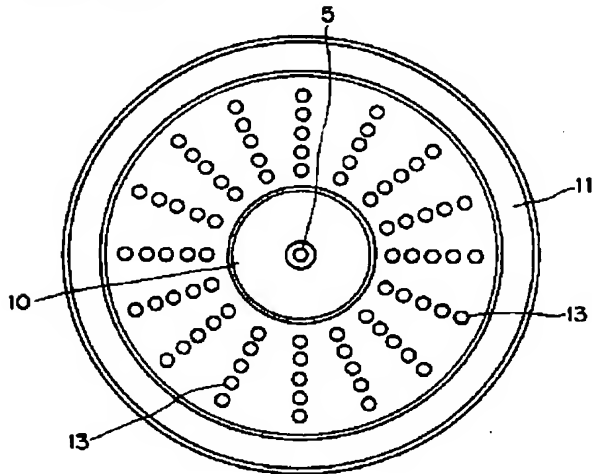
[Drawing 2]



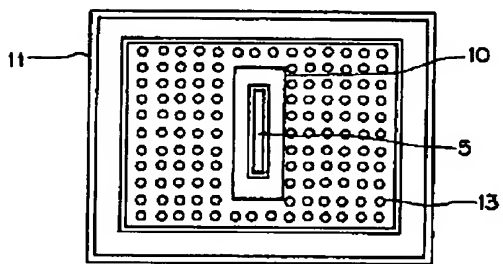
[Drawing 3]



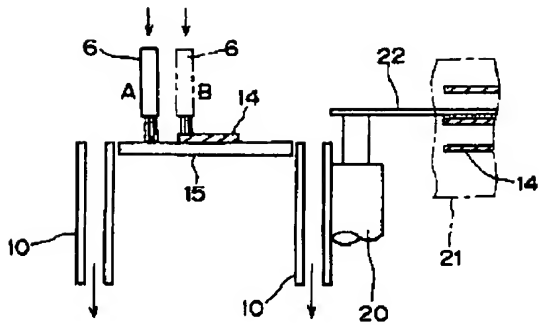
[Drawing 4]



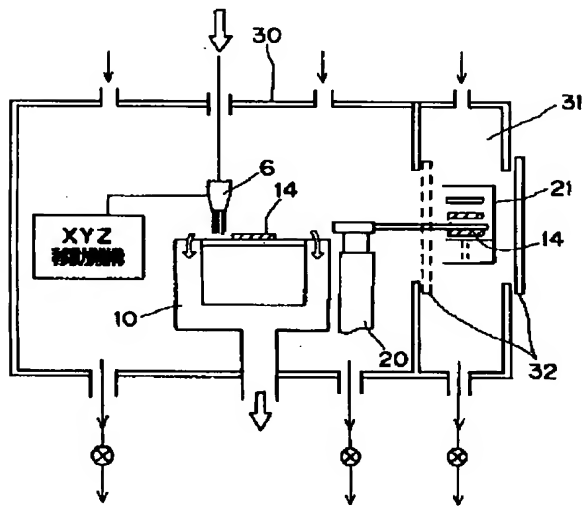
[Drawing 5]



[Drawing 7]



[Drawing 6]



[Translation done.]